

**Liq. oil-in-water emulsifier for use in cosmetic and pharmaceutical compsns. - comprises alkyl-
oligo-glycoside, alkenyl-oligo-glycoside or fatty acid N-alkyl-poly:hydroxy-alkylamide and
poly:ol poly:hydroxy-stearate, gives stable emulsions**

Patent Number : DE19533539

International patents classification : A61K-009/00 B01F-017/00 B01F-017/56 A61K-007/00 A61K-007/48 A61K-007/50 A61K-009/107 A61K-047/16 A61K-047/18 A61K-047/26 A61K-047/34 B01F-017/22 B01F-017/44 B01F-017/52 C07C-031/18 C07C-069/675 C07C-069/732 C07C-233/18 C07H-015/04

• Abstract :

DE19533539 A An oil-in-water emulsifier (I) comprises: (a1) alkyl- and/or alkenyl-oligoglycosides; and/or (a2) fatty acid N-alkylpolyhydroxalkylamides; and (b) polyol polyhydroxystearates; in an (a):(b) wt. ratio of 90:10 to 10:90.

MORE SPECIFICALLY - Component (a1) comprises alk(en)yloligoglycosides of formula R1O-(G)p (A1). R1 = 4-22C alk(en)ylo; G = 5-6C sugar residue; and p = 1-10. Component (a2) comprises amides of formula R2CON(R3)Z (A2). R2CO = 6-22C aliphatic acyl; R3 = H or 1-4C (hydroxy)alkyl; and Z = 3-12C polyhydroxalkyl gp. having 3-10 OH. Component (b) comprises polyglycerol poly-12-hydroxystearates.

USE - (I) is useful in cosmetic and/or pharmaceutical compsns. (claimed).

ADVANTAGE - (I) is liq. and easily pumped. (I) is stable, independent of the polarity of the oil and of variations in temp. Emulsions of acceptably and reliably high viscosity are obtd. quickly even with highly polar oils. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19533539 A1 19970313 DW1997-16 B01F-017/00 11p * AP: 1995DE-1033539 19950911

WO9710049

A1 19970320 DW1997-18 B01F-017/00 Ger 22p AP: 1996WO-

EP03837 19960902 DSNW: AU BG BR BY CA CN CZ HU IS JP KR LT LV MC NO NZ PL RO RU SI SK UA US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE AU9669860 A 19970401 DW1997-30 B01F-017/00 FD: Based on WO9710049 AP: 1996AU-0069860 19960902

EP-853494 A1 19980722 DW1998-33 B01F-017/00 Ger FD: Based on WO9710049 AP: 1996EP-093095 19960902; 1996WO-EP03837 19960902 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT SE

CN1196002 A 19981014 DW1999-09 B01F-017/00 AP: 1996CN-0196886 19960902 AU-704033 B 19990415 DW1999-26 B01F-017/00 FD: Previous Publ. AU9669860; Based on WO9710049 AP: 1996AU-0069860 19960902

JP11512334 W 19991026 DW2000-02 B01F-017/56 22p FD: Based on WO9710049 AP: 1996WO-EP03837 19960902; 1997JP-0511611 19960902

KR99028692 A 19990415 DW2000-27 B01F-017/00 FD: Based on WO9710049 AP: 1996WO-EP03837 19960902; 1997KR-0710015 19971231

US6264961 B1 20010724 DW2001-46 A61K-009/00 FD: Based on WO9710049 AP: 1996WO-EP03837 19960902; 1998US-0029774 19980311

EP-853494 B1 20020424 DW2002-28 B01F-017/00 Ger FD: Based on WO9710049 AP: 1996EP-093095 19960902; 1996WO-EP03837 19960902 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT SE

DE59609134 G 20020529 DW2002-36 B01F-017/00 FD: Based on EP-853494; Based on WO9710049 AP: 1996DE-5009134 19960902; 1996EP-0930995 19960902; 1996WO-EP03837 19960902

ES2175125 T3 20021116 DW2003-02 B01F-017/00 FD: Based on EP-853494 AP: 1996EP-093095 19960902

CN1092995 C 20021023 DW2005-26 B01F-017/00 AP: 1996CN-0196886 19960902 IN9600447 I4 20050304 DW2005-55 B01F-017/00 Eng AP: 1996IN-CH00447 19960816

Priority n° : 1995DE-1033539 19950911

Covered countries : 41

Publications count : 14

• Accession codes :

Accession N° : 1997-166809 [16]
Sec. Acc. n° CPI : C1997-054057

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E07C A12-V01 A12-V04 B04-A07E B10-C04D B12-M03 D08-B E07-A02D E07-A02H E10-D03C

Derwent Classes : A96 B07 D21 E19

Compound Numbers : 9716-02401-M 9716-02401-M 9716-02402-M 9716-02402-M

• Update codes :

Basic update code : 1997-16
Equiv. update code : 1997-18; 1997-30; 1998-33; 1999-09; 1999-26; 2000-02; 2000-27; 2001-46; 2002-28; 2002-36; 2003-02; 2005-26; 2005-55

Others :

UE4 2001-08; 2003-05; 2002-06; 2003-01; 2005-04; 2005-08

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : B01F 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/10049 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. März 1997 (20.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03837	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IS, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 2. September 1996 (02.09.96)	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 33 539.2 11. September 1995 (11.09.95) DE		
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE). GONDEK, Helga [DE/DE]; Hinter den Höfen 19, D-40589 Düsseldorf (DE). KOESTER, Josef [DE/DE]; Fährstrasse 226, D-40221 Düsseldorf (DE). SCHWARZ, Annette [DE/DE]; Mühlenkamp 17, D-40229 Düsseldorf (DE).		

(54) Title: OIL-WATER EMULSIFIERS

(54) Bezeichnung: O/W-EMULGATOREN

(57) Abstract

The proposal is for novel liquid and easily pumped oil-water emulsifiers containing a1) alkyl and/or alkenyl oligoglycosides, a2) fatty acid-N-alkyl polyhydroxy alkyl amides and/or a3) acyl glutamates and b) polyol polyhydroxy stearates, with the proviso that the proportion by weights of a) : b) is in the range from 90 : 10 to 10 : 90.

(57) Zusammenfassung

Es werden neue flüssige und leicht pumpbare O/W-Emulgatoren vorgeschlagen, enthaltend a1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, a2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und/oder a3) Acylglutamate und b) Polyolpolyhydroxystearate, mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 90 : 10 bis 10 : 90 liegt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

„O/W-Emulgatoren“

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue O/W-Emulgatoren, enthaltend ausgewählte Tenside in Kombination mit bestimmten Polymeren sowie deren Verwendung zur Herstellung von kosmetischen bzw. pharmazeutischen Zubereitungen.

Stand der Technik

Polyglycerinpolyricinoleate sind seit langem als Emulgatoren bekannt und können zur Formulierung von niedrigviskosen Emulsionen eingesetzt werden [vgl. EP-A1 0559013 (Th. Goldschmidt), EP-A1 0440203 (Lotte Co.) und WO 85/04346 (Meiji Milk Prods.)]. Es zeigt sich jedoch, daß Polyglycerinpolyrinoleate des Marktes nicht mit allen in der Kosmetik üblicherweise eingesetzten Öle Emulsionen bilden, sondern nur mit solchen eines bestimmten Polaritätsbereiches; zudem sind diese Emulsionen nur eingeschränkt lagerstabil. Ein wesentlicher Nachteil besteht vor allem darin, daß die handelsüblichen Produkte nicht in der Lage sind, Emulsionen mit stark polaren Ölen wie beispielsweise Pflanzenölen ausreichend zu stabilisieren. Im Hinblick auf die besondere ökotoxikologische Verträglichkeit derartiger Emulsionen wird jedoch gerade dies im Markt gewünscht.

Aus der Europäischen Patentschrift EP-B1 0 553 241 (SEPPIC) sind ebenfalls selbstemulgierende Mischungen, enthaltend Alkylpolyglucoside und Fettalkohole der korrespondierenden Kettenlänge bekannt. Bei Einsatz derartiger Emulgatoren beobachtet man jedoch in vielen Fällen unerwünschte Viskositätsänderungen über die Lagerzeit.

Die Aufgabe der Erfindung hat nun darin bestanden, neue ethylenoxidfreie O/W- Emulgatoren zur Verfügung zu stellen, die mit einem breiten Spektrum von Ölkörpern lagerstabile Emulsionen ergeben.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind O/W-Emulgatoren, enthaltend

- a1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- a2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und/oder
- a3) Acylglutamate und
- b) Polyolpolyhydroxystearate,

mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 70 : 30 bis 30 : 70 und insbesondere bei 60 : 40 bis 40 : 60 liegt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Einsatz von Abmischungen der genannten Tenside, vorzugsweise C_{12/14}-Alkyloligoglucosiden, mit Polyolpolyhydroxystearaten, vorzugsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten, als O/W-Emulgatoren Emulsionen erhalten werden, die unabhängig von der Polarität des eingesetzten Ölkörpers auch bei Temperaturschwankungen lagerstabil sind. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die Mischungen flüssig und leicht pumpbar sind, insbesondere dann, wenn als zusätzliche Komponente mindestens ein Polyol, vorzugsweise Glycerin, mitverwendet wird.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/03977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxsynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auf trennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben be-

schrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

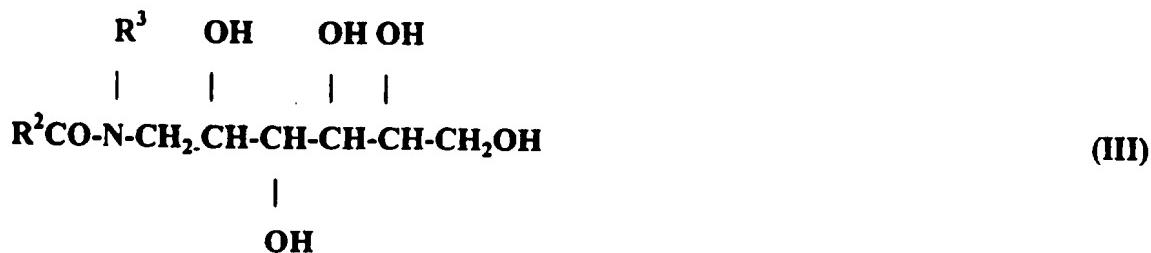
Fettsäure-N-alkylpolyhydroxylkylamide

Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen nichtionische Tenside dar, die der Formel (II) folgen,



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H.Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988). Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher **Fettsäure-N-alkylglucamide** dar, wie sie durch die Formel (III) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (III) eingesetzt, in der R³ für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R²CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmintinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. deren technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkyl-glucamide der Formel (III), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C_{12/14}-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

Auch die Verwendung der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide ist Gegenstand einer Vielzahl von Veröffentlichungen. Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A1 0 285 768 (Hüls) ist beispielsweise ihr Einsatz als Verdickungsmittel bekannt. In der Französischen Offenlegungsschrift FR-A 1 580 491 (Henkel) werden wäßrige Detergengemische auf Basis von Sulfaten und/oder Sulfonaten, Niotensiden und gegebenenfalls Seifen beschrieben, die Fettsäure-N-alkylglucamide als Schaumregulatoren enthalten. Mischungen von kurz- und längerkettenigen Glucamiden werden in der Deutschen Patentschrift DE-C1 44 00 632 (Henkel) beschrieben. In den Deutschen Offenlegungsschriften DE-A1 42 36 958 und DE-A1 43 09 567 (Henkel) wird ferner über den Einsatz von Glucamiden mit längeren Alkylresten als Pseudoceramide in Hautpflegemitteln sowie über Kombinationen von Glucamiden mit Proteinhydrolysaten und kationischen Tensiden in Haarpflegeprodukten berichtet.

Gegenstand der Internationalen Patentanmeldungen WO 92/06153; WO 92/06156; WO 92/06157; WO 92/06158; WO 92/06159 und WO 92/06160 (Procter & Gamble) sind Mischungen von Fettsäure-N-alkyl-glucamiden mit anionischen Tensiden, Tensiden mit Sulfat- und/oder Sulfonatstruktur, Ethercarbonsäuren, Ethersulfaten, Methylestersulfonaten und nichtionischen Tensiden. Die Verwendung dieser Stoffe in den unterschiedlichsten Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln wird in den Internationalen Patentanmeldungen WO 92/06152; WO 92/06154; WO 92/06155; WO 92/06161; WO 92/06162; WO 92/06164; WO 92/06170; WO 92/06171 und WO 92/06172 (Procter & Gamble) beschrieben.

Acylglutamate

Acylglutamate stellen bekannte anionische Tenside dar, die der Formel (IV) folgen,



in der R⁴CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und X für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Ihre Herstellung erfolgt beispielsweise durch Schotten-Baumann Acylierung von Glutaminsäure mit Fettsäuren, Fettsäureestern oder -chloriden. Verkaufsprodukte sind beispielsweise von der Hoechst AG, Frankfurt/DE oder der Ajinomoto Co. Inc., Tokyo/JP erhältlich. Eine Übersicht zu Herstellung und Eigenschaften der Acylglutamate findet sich von M. Takehara et al. in J. Am. Oil. Chem. Soc., 49, 143 (1972). Typische Beispiele für geeignete Acylglutamate, die im Sinne der Erfindung in Betracht kommen, sind Aniontenside, die sich von Fettsäuren mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten, wie beispielsweise C_{12/14}- bzw. C_{12/18}-Kokosfettsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und/oder Stearinsäure. Besonders bevorzugt sind Natrium- bzw. Kalium-N-cocoyl- und Natrium- bzw. Kalium-N-stearoyl-L-glutamat.

Polyolpolyhydroxystearate

Polyolpolyhydroxystearate stellen Ester von Polyolen und Polyhydroxystearinsäuren dar. Die Polyolkomponente kann sich beispielsweise von Glycerin, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Polyglycerin, Trimethylethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Methyl- und Butylglucosid, Sorbit, Mannit, Glucose, Saccharose oder Glucamin ableiten. Entsprechende Stoffe sind beispielsweise aus den Druckschriften GB-A 15 24 782 oder EP-A 0 000 424 bekannt.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Stoffen der Komponente b) um Polyglycerinpolyhydroxystearate, die man erhält, indem man Polyhydroxystearinsäure mit einem Eigenkon-

densationsgrad im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, mit einem Polyglyceringemisch der bevorzugten Zusammensetzung (GC-Methode)

Glycerin	:	5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
Diglycerine	:	15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
Triglycerine	:	10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
Tetraglycerine	:	5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
Pentaglycerine	:	2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
Oligoglycerine	:	ad 100 Gew.-%

in an sich bekannter Weise verestert; in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche. Die Herstellung der Polyolpolyhydroxystearate kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Im Fall der Polyglycerinpolyhydroxystearate wird dabei vorzugsweise zunächst das Polyglycerin und dann die Polyhydroxystearinsäure hergestellt und schließlich beide verestert. Die Herstellung eines Polyglycerins der oben genannten Zusammensetzung kann durch Eigenkondensation von Glycerin in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren wie beispielsweise Kaliumcarbonat, Silikaten gemäß DE-A1 40 29 323 (Henkel) oder Boraten gemäß DE-A1 41 17 033 (Henkel) bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 260°C durchgeführt werden. Die Herstellung der Polyhydroxystearinsäure erfolgt beispielsweise durch alkalisch katalysierte Polykondensation von Hydroxystearinsäure, vorzugsweise 12-Hydroxystearinsäure, die durch Härtung von Ricinolsäure bzw. technischer Ricinusölfettsäure gewonnen wird. Vorzugsweise werden dabei lineare Veresterungsprodukte mit 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 8 Fettsäureeinheiten gebildet. Typischerweise wird die folgende Verteilung (GPC-Methode) erreicht:

Monomere	:	1 bis 10 Gew.-%
Dimere	:	5 bis 15 Gew.-%
Trimere	:	5 bis 15 Gew.-%
Tetramere	:	5 bis 15 Gew.-%
Pentamere	:	5 bis 15 Gew.-%
Hexamere	:	5 bis 15 Gew.-%
Heptamere	:	5 bis 15 Gew.-%
Octamere	:	1 bis 10 Gew.-%
Oligomere	:	ad 100 Gew.-%

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden Gemische von Hydroxystearinsäure und Ricinolsäure bzw. technischer Ricinusölfettsäure, die zu etwa 90 Gew.-% aus Ricinolsäure besteht, im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 1 : 99 und vorzugsweise 75 : 25 bis 10 : 90 eingesetzt. In gleicher Weise ist es möglich, die Säuren einzeln zu kondensieren und anschließend die Kondensate abzumischen. Bei der nachfolgenden Kondensation der Polyolkomponente, beispielsweise des Polyglycerins mit der Polyhydroxystearinsäure bzw. den Gemischen mit Polyricinolsäure, wird eine komplexe Mischung homologer Polyester gebildet. Die Anteile an Mono-, Di-, Tri- und Oligoestern in den erfindungsgemäßen Polyolpolyhydroxystearaten und vorzugsweise Polyglycerinpolyhydroxystearaten richtet sich nach den Einsatzverhältnissen der Ausgangsverbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Polyolpolyhydroxystearat mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften erhalten, indem man etwa 1000 kg 12-Hydroxystearinsäure solange einer Eigenkondensation unterwirft, bis ein Produkt mit einer Säurezahl im Bereich von 50 bis 55 resultiert und dieses dann mit etwa 150 kg Polyglycerin der oben angegebenen Zusammensetzung weiter verestert, bis die Säurezahl bis auf einen Wert kleiner 2 abgenommen hat. Kondensationsprodukte auf Basis von Polyglycerin und Polyhydroxystearinsäure bzw. Polyhydroxystearinsäure/Polyricinolsäure können über ihre Iodzahl charakterisiert werden. Typische Beispiele sind Polyester mit einer Iodzahl < 10 (Basis 100 % 12-Hydroxystearinsäure) bzw 65 bis 80 (Basis 90 % 12-Hydroxystearinsäure, 10 % Ricinolsäure).

Polyole

Polyole, die im Sinne der Erfindung als weitere Bestandteile der neuen Emulgatoren in Betracht kommen, besitzen 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens 2 Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Polyethylen- bzw. Polypropylenglycole mit Molmassen im Bereich von 100 bis 1000 Dalton;

- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Der Anteil der Polyole, vorzugsweise Glycerin, an den neuen O/W-Emulgatoren kann 5 bis 30 und vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Emulgatoren - betragen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen O/W-Emulgatoren eignen sich in besonderer Weise zur Herstellung von temperatur- und lagerstabilen Emulsionen und sind dabei unabhängig von der Polarität der zu emulgierenden Ölkomponente. Insbesondere lassen sich auch unter Verwendung von sehr polaren Ölen rasch und zuverlässig Emulsionen einer zufriedenstellend hohen Viskosität herstellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der neuen O/W-Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen wie beispielsweise Cremes, Lotionen, Salben und dergleichen.

Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen O/W-Emulgatoren erhältlichen Emulsionen können weitere Hilfs- und Zusatzstoffe wie z.B. Tenside, Ölkörper, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Die Emulsionen können mit den anderen Inhaltsstoffen kompatible Tenside enthalten. Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Ethercarbonsäuren, Alkylamidobetaine und/oder pflanzliche Eiweißfettsäurekondensate.

Als **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₀-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₁₈-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als **Co-Emulgatoren** können nichtionogene, ampholytische und/ oder zwitterionische grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden, die sich durch eine lipophile, bevorzugt lineare, Alkyl- oder Alkenylgruppe und mindestens eine hydrophile Gruppe auszeichnen. Diese hydrophile Gruppe kann sowohl eine ionogene als auch eine nichtionogene Gruppe sein.

Nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglycolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglycolethergruppe. Bevorzugt sind solche Mittel, die als **O/W-Emulgatoren** nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen enthalten: (a1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; (a2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; (a3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte; (a4) ethoxylierte Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und (a5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen. Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten

von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt. Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxy-ethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol und/oder Partialglyceride der Palmitin- bzw. Stearinsäure in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kos-

metische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

Beispiele**Beispiele 1 bis 9**

Es wurden 9 Beispielrezepturen unter Verwendung einer Mischung aus C_{12/14}-Kokosalkyloligoglucosid (Plantaren® APG 1200, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Dehymuls® PGPH, Henkel KGaA) im Gewichtsverhältnis 60 : 40 (Beispiele R1 bis R5) bzw. 40 : 60 (Beispiele R6 bis R9) hergestellt. Hierzu wurde bei der Kaltherstellung (Verfahren A) die Phase I bei 20°C homogen verrührt, Phase II unter Röhren langsam zugegeben, anschließend Phase III eingerührt, homogenisiert und schließlich Phase IV beigemischt. Im Rahmen der Heißherstellung (Verfahren B) wurde Phase I auf 85°C erwärmt und homogen verrührt, die vorgewärmte Phase II zugegeben und die Emulsion anschließend abgekühlt. Die Zusammensetzung der Emulsionen ist Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1**Zusammensetzung Beispielrezepturen**

Phase	Komponenten (CTFA)	Beispielrezepturen (Gew.-%)								
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
I	O/W-Emulgator	2,9	2,4	2,4	3,1	4,0	6,4	6,4	6,4	3,3
	PEG-20 Glyceryl Stearate	-	1,6	1,6	-	-	-	-	-	-
	Sodium Laureth Sulfate	-	-	-	2,3	-	-	-	-	-
	Glycerin (99 %ig)	-	-	-	-	-	4,0	-	4,0	-
	Propylenglycol	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-
	Cetearyl Alcohol	-	-	-	-	-	-	-	5,5	-
	Caprylic Capric Triglyceride	16,0	16,0	-	16,0	-	16,0	16,0	16,0	16,0
	Paraffinöl, dünnflüssig	-	-	16,0	-	16,0	-	-	-	-
II	Wasser, dest.	ad 100								
	Glycerin (99 %ig)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-	-	3,0
	Kochsalz	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0
III	Polymer Carbopol® 980 (2 %ig)	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	-	-
	Keltrol® BT	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
IV	Kalilauge (20 %ig)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5
	pH-Wert	6,6								
	Viskosität* [Pas]	18	39	>40	12	11	24	24	8	14
	Herstellverfahren	A	A	A	A	A	A	B	A	

Es wurden lagerstabile Emulsionen erhalten, die eine Viskosität nach Brookfield (RVF, 23°C, 10 UpM, Spindel 5 bzw. 6 in Bsp.R3) im Bereich von 5 bis 50.000 mPas aufwiesen.

Beispiele 10 bis 13. Vergleichsbeispiele V1 und V2

Es wurden Mischungen enthaltend 20 Gew.-% Mandelöl, 7 Gew.-% Emulgator, 5 Gew.-% Glycerin (86 Gew.-%ig) und 5 Gew.-% Magnesiumsulfat-7-Hydrat (Wasser ad 100 Gew.-%) hergestellt, über einen Zeitraum von 4 Wochen gelagert und die Viskosität bestimmt. Folgende Emulgatoren wurden getestet:

- A1) Plantaren® APG 1200/Dehymuls® PGPH = 60 : 40
- A2) Plantaren® APG 1200/Dehymuls® PGPH = 40 : 60
- A3) Plantaren® APG 1200/Dehymuls® PGPH/Glycerin = 25 : 50 : 25
- A4) Laurinsäure-N-methylglucamid/Dehymuls® PGPH = 60 : 40
- B1) Polyglycerinpolyricinoleat
- B2) Glycerinpoly-12-hydroxystearat

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

Tabelle 2

Viskosität und Stabilität von Emulsionen mit polaren Ölkörpern

Beispiel	Viskosität [mPas] nach			Stabilität nach		
	Emulgator	1 Tag	1 Woche	4 Wochen	1 Tag	4 Wochen
10) A1		24000	23000	23000	stabil	stabil
11) A2		23500	22000	20000	stabil	stabil
12) A3		19500	19000	19000	stabil	stabil
13) A4		25000	24000	23500	stabil	stabil
V1) B1		-	-	-	emulgiert nicht	
V2) B2		-	-	-	emulgiert nicht	

Beispiele 14 und 15, Vergleichsbeispiele V3 und V4

Nach dem Heißverfahren wurden jeweils zwei Emulsionen unter Verwendung der erfundungsgemäßen Emulgatormixung und einer ethylenoxidhaltigen Vergleichsmischung bestehend aus Ceteareth-12 und Ceteareth-20 hergestellt. Die Viskosität der Emulsionen wurde wie oben nach der Brookfield-Methode bestimmt und über einen Zeitraum von 1 Tag bis 8 Wochen verfolgt. Die Stabilität wurde bei Raumtemperatur bzw. 40°C nach 4 bzs. 8 Wochen beurteilt. Die Rezepturen R10 und R12 sind erfundungsgemäß, die Rezepturen R11 und R13 dienen zum Vergleich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3**Viskosität und Stabilität von Emulsionen**

Komponenten (CTFA-Nomenklatur)	Beispielrezepturen (Gew.-%)			
	R10	R11	R12	R13
Emulgatorcompound	6,6	-	-	-
Decyl Polyglucose	-	-	2,4	-
Polyglyceryl Poly-12-hydroxystearate	-	-	1,2	-
Ceteareth-12	-	1,5	-	1,5
Ceteareth-20	-	1,5	-	1,5
Hydrogenated Palm Glycerides	-	-	8,0	8,0
Oleyl Erucate	-	-	2,0	2,0
Decyl Oleate	-	-	4,0	4,0
Dicapryl Ether	-	-	2,0	2,0
Caprylic/Capric Triglyceride	-	-	4,0	4,0
Glyceryl Stearate	15,0	15,0	-	-
Paraffinöl, dünnflüssig	10,0	10,0	-	-
Polymer Carbopol® 980	-	-	10,0	10,0
KOH, 20 Gew.-%ig	-	-	0,4	0,4
Glycerin	-	3,0	3,0	3,0
Wasser, Konservierungsmittel	ad 100 Gew.-%			

Tabelle 3

Viskosität und Stabilität von Emulsionen (Forts.)

Komponenten (CTFA-Nomenklatur)	Beispielrezepturen (Gew.-%)			
	R10	R11	R12	R13
Viskosität [mPas] nach				
- 1 Tag	775.000	300.000	200.000	112.500
- 1 Woche	750.000	287.500	187.000	93.750
- 4 Wochen	737.500	200.000	200.000	75.000
- 8 Wochen	750.000	150.000		
Stabilität nach				
- 4 Wochen (RT)	stabil	stabil	stabil	stabil
- 4 Wochen (40°C)	stabil	stabil	stabil	instabil
- 8 Wochen (RT)	stabil	stabil		
- 8 Wochen (40°C)	stabil	instabil		

*) Emulgatorcompound: 18 Gew.-% Polyglyceryl Poly-12-hydroxystearate

36 Gew.-% Decyl Polyglucose

46 Gew.-% Glycerin

Patentansprüche

1. O/W-Emulgatoren, enthaltend

- a1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- a2) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide und/oder
- a3) Acylglutamate
- b) Polyolpolyhydroxystearate,

mit der Maßgabe, daß das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 90 : 10 bis 10 : 90 liegt.

2. O/W-Emulgatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. O/W-Emulgatoren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide der Formel (II) enthalten,



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

4. O/W-Emulgatoren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Acylglutamate der Formel (IV) enthalten,



(IV)



in der R⁴CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/ oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und X für Wasserstoff, ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

5. O/W-Emulgatoren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate enthalten.
6. O/W-Emulgatoren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Zuckertenside der Komponente a) und die Polymeren der Formel b) im Gewichtsverhältnis 70 : 30 bis 30 : 70 enthalten.
7. O/W-Emulgatoren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Bestandteile Polyole enthalten.
8. O/W-Emulgatoren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Polyole in Mengen von 5 bis 30 Gew.-% - bezogen auf die Emulgatoren - enthalten.
9. Verwendung von O/W-Emulgatoren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 96/03837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,95 14519 (HENKEL) 1 June 1995 see claims 1-17 ----	
A	DE,A,42 29 442 (HENKEL) 10 March 1994 see claims 1-9 ----	
P,A	WO,A,95 34528 (HENKEL) 21 December 1995 see claims 1-10 ----	
P,A	DE,A,44 14 815 (HENKEL) 2 November 1995 see claims 1-4 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

*'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 1996

Date of mailing of the international search report

21.11.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/03837

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9514519	01-06-95	DE-A-	4340015	01-06-95
		EP-A-	0730484	11-09-96
		DE-A-	19520105	07-03-96
-----	-----	-----	-----	-----
DE-A-4229442	10-03-94	WO-A-	9405680	17-03-94
		EP-A-	0658165	21-06-95
		JP-T-	8501117	06-02-96
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-9534528	21-12-95	DE-A-	4420516	14-12-95
-----	-----	-----	-----	-----
DE-A-4414815	02-11-95	NONE		
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03837

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,95 14519 (HENKEL) 1.Juni 1995 siehe Ansprüche 1-17 ---	
A	DE,A,42 29 442 (HENKEL) 10.März 1994 siehe Ansprüche 1-9 ---	
P,A	WO,A,95 34528 (HENKEL) 21.Dezember 1995 siehe Ansprüche 1-10 ---	
P,A	DE,A,44 14 815 (HENKEL) 2.November 1995 siehe Ansprüche 1-4 -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12.November 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21.11.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03837

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9514519	01-06-95	DE-A-	4340015	01-06-95
		EP-A-	0730484	11-09-96
		DE-A-	19520105	07-03-96
-----	-----	-----	-----	-----
DE-A-4229442	10-03-94	WO-A-	9405680	17-03-94
		EP-A-	0658165	21-06-95
		JP-T-	8501117	06-02-96
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-9534528	21-12-95	DE-A-	4420516	14-12-95
-----	-----	-----	-----	-----
DE-A-4414815	02-11-95	KEINE		
-----	-----	-----	-----	-----